

венному дифференциальному уравнению четвертого порядка относительно  $Z$ , которое может быть исследовано аналогичным приведенному здесь образом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Пуанкаре–Боголюбова исследованы нелинейные уравнения, описывающие электромеханический вибратор из графена. Установлено, что генерация электрических колебаний возможна в узкой области значений равновесной напряженности электрического поля  $E_{\text{eq}}$  вблизи значения  $E_{\text{eq}} \approx [\omega_0^3 MR / (2Q)]^{1/2}$  и факторе усиления электрического поля вблизи катода  $\beta \sim 1000$ .

Работа поддержана программой «Конвергенция» и БРФФИ (грант Ф14МН-009).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Саранин, В.А. Электростатические осцилляторы / В.А. Саранин // УФН. 2012. Т. 182, № 7. С. 749–758.
2. Анищенко, В.С. Теория возвратов Пуанкаре и её приложение к задачам нелинейной физики / В.С. Анищенко, С.В. Астахов // УФН. 2013. Т. 183, № 10. С. 1009–1028.
3. Poklonski, N.A. Electromechanical vibrator based on graphene / N.A. Poklonski, E.F. Kislyakov, S.A. Vyrko // Теории оболочек и мембран в механике и биологии: от макро- до наноразмерных структур: матер. междунар. науч. конф., 16–20 сент. 2013 г., Минск / под общ. ред. Г.И. Михасева, Х. Альтенбаха. Минск: Изд. центр БГУ, 2013. С. 105–108.
4. Пуанкаре, А. Избранные труды: В 3 т. / А. Пуанкаре. М.: Наука, 1971–1974. Т. 1: Новые методы небесной механики. 1971. 772 с.
5. Андронов, А.А. Теория колебаний / А.А. Андронов, А.А. Витт, С.Э. Хайкин. М.: Наука, 1981. 568 с.
6. Боголюбов, Н.Н. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний / Н.Н. Боголюбов, Ю.А. Митропольский. М.: Наука, 1974. 504 с.

## МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ НЕЙТРАЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЫ ФТАЛОЦИАНИНА ОЛОВА

Н. А. Поклонский, С. В. Раткевич, С. А. Вyrko, Е. Ф. Кисляков

---

Белорусский государственный университет, poklonski@bsu.by

Рассчитаны спиновые состояния ( $S = 0, 1, 2, 3, 4$ ) электрически нейтральной молекулы фталоцианина олова ( $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Sn}$  или  $\text{SnPc}$ ) при мультиплетностях  $M = 2S + 1$  методом функционала локальной спиновой плотности (DFT, LSDA) в программе Gaussian09. Магнитный момент молекулы  $\text{SnPc}$  равен  $M - 1 = 2S$  (в единицах магнетона Бора  $\mu_B$ ). Показано, что энергия молекулы монотонно увеличивается при увеличении ее мультиплетности.

### ВВЕДЕНИЕ

Перспективы применения молекулярного магнетизма в спинтронике ставят вопрос о расширении номенклатуры макромолекул, обладающих электрическим и магнитным дипольными моментами [1–4]. К таким молекулам относятся металлсодержащие молекулы фталоцианинов [5, 6], в частности молекула фталоцианина олова ( $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Sn}$  или  $\text{SnPc}$ ). У воронкообразной молекулы фталоцианина олова [7, 8], также как и у молекулы фталоцианина свинца [9, 10], атом металла находится вне

плоскости фталоцианинового кольца (макрокольца Pc), обуславливая статический электрический дипольный момент, перпендикулярный плоскости макрокольца [11, 12]. (Заметим, что многие фталоцианины имеют плоскую форму [5, 6].) Это приводит к возможности инверсии дипольного момента при туннелировании атома металла через плоскость макрокольца Pc и создания на одной воронкообразной молекуле однофотонного источника электромагнитного излучения [13] и молекулярного электрического ключа. Размеры атома олова меньше, чем атома свинца, поэтому туннельное и/или термически активированное прохождение атома олова через плоскость макрокольца более вероятно (см., например, [14–16]).

Цель работы — исследование расчетным способом магнитных состояний молекулы SnPc, в частности, влияния мультиплетности молекулы на ее форму.

### СХЕМА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Нами проведены расчеты изолированной молекулы  $C_{32}H_{16}N_8Sn$  для спиновых состояний, соответствующих спиновым числам  $S = 0, 1, 2, 3, 4$  (в единицах постоянной Планка  $\hbar$ ). Это соответствует спиновой мультиплетности  $M = 2S + 1 = 1, 3, 5, 7, 9$ . Спиновая мультиплетность обозначается: синглет ( $M = 1$ ), триплет ( $M = 3$ ), квинтет ( $M = 5$ ), септет ( $M = 7$ ) и нонет ( $M = 9$ ). Для расчетов (при нуле абсолютной температуры) использовался программный пакет Gaussian09 [17]. Расчеты проводились методом функционала плотности (DFT) в приближении локальной электронной спиновой плотности (LSDA) с использованием гибридного функционала обменно-корреляционной энергии с 3-мя параметрами смешивания UB3LYP (unrestricted Becke, Lee, Yang and Parr) и базисных волновых функций LanL2MB [18] для открытых электронных оболочек.

В расчетах выполнялась оптимизация расположения атомов молекулы фталоцианина олова с учетом мультиплетности. Оптимизация триплетного состояния молекулы приводила к понижению  $C_{4v}$ -симметрии до  $C_{2v}$ , остальные мультиплетности сохраняют симметрию  $C_{4v}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Расчеты показывают, что все исследованные спиновые состояния молекулы SnPc являются устойчивыми (т. е. имеют положительные потенциалы ионизации) и характерная воронкообразная форма молекулы с положительным зарядом олова и отрицательным зарядом макрокольца сохраняется. Основное состояние электрически нейтральной молекулы SnPc является синглетом ( $M = 1$ ). На рис. 1 приведены результаты оптимизации по полной энергии структуры молекулы SnPc с сохранением симметрии  $C_{4v}$  для мультиплетности 5 (квинтет), а также плотность спиновых состояний [19, 20]. Указаны длины связей  $a-j$ . Курсивом показаны значения плотности спиновых состояний (в единицах  $\hbar/2$ ). В квинтетном состоянии атом олова находится от плоскости макрокольца ( $C_{32}H_{16}N_8$ ) на расстоянии  $R_{Sn} = 0.0788$  нм.

Отметим, что для всех мультиплетностей спиновая плотность сконцентрирована на атомах вблизи атома олова, расположенного в центре молекулы. Спиновая плотность на бензольных кольцах близка к нулю.

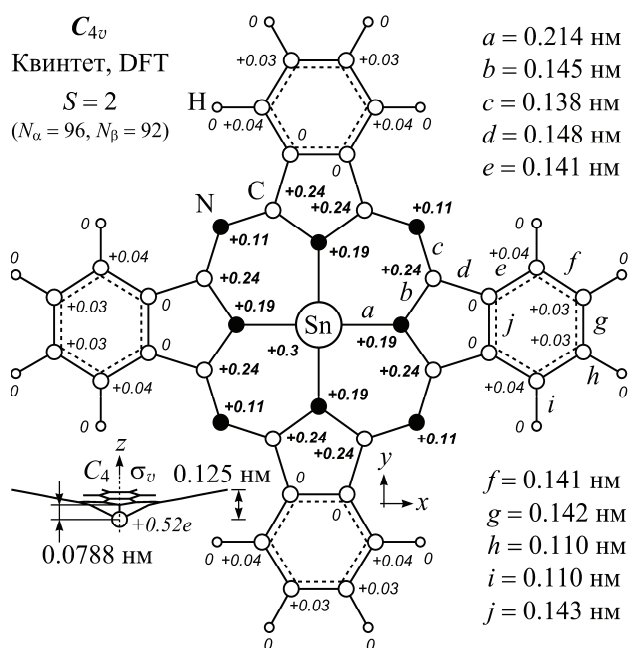


Рис. 1. Электрически нейтральная молекула SnPc в квинтетном состоянии

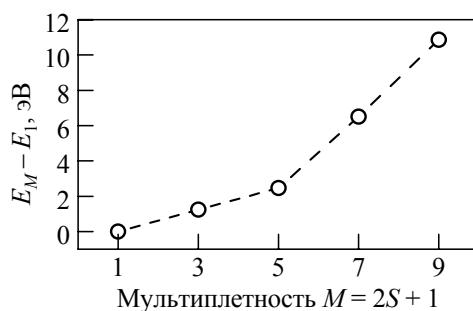


Рис. 2. Разность энергий мультиплетных состояний  $E_M$  и синглетного состояния  $E_1$  молекулы SnPc. Штриховая линия проведена для удобства восприятия

Таблица

Расстояния ( $R_{Sn}$ ) от атома олова до макрокольца молекулы SnPc, ее дипольные моменты ( $P_{tot}$ ), заряд атома олова ( $Q_{Sn}$  в единицах элементарного заряда  $e$ ) и потенциалы ионизации (IP), рассчитанные методами PM3 и DFT

$M$	$R_{Sn}$ , нм	$P_{tot}$ , Д	$Q_{Sn}$ , $e$	IP, эВ
1	0.0997	3.09	+0.37	3.56
3	0.0773	1.00	+0.54	2.43
5	0.0788	0.97	+0.52	2.31
7	0.0782	0.95	+0.52	0.96
9	0.0731	1.42	+0.56	0.35

На рис. 2 построена зависимость энергии оптимизированной молекулы SnPc от мультиплетности  $M = 1, 3, 5, 7, 9$ . Видно, что с увеличением мультиплетности (магнитного момента) энергия увеличивается.

В таблице представлены результаты расчетов расстояния между атомом олова и плоскостью фталоцианинового кольца, а также дипольные моменты молекулы ( $1 \text{ Д} = 3.336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ ) в различных спиновых состояниях. Дипольный момент перпендикулярен плоскости макрокольца.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитаны магнитные состояния, соответствующие спиновым числам  $S = 0, 1, 2, 3, 4$  (в единицах  $\hbar$ ), электрически нейтральной молекулы фталоцианина олова

( $C_{32}H_{16}N_8Sn$  или SnPc) при мультиплетностях  $M = 2S + 1 = 1, 3, 5, 7, 9$  методом функционала плотности (DFT) в приближении локальной электронной спиновой плотности (LSDA) в программе Gaussian09. Установлено, что энергия молекулы SnPc монотонно увеличивается с увеличением мультиплетности (магнитного момента, равного  $M - 1 = 2S$  в единицах магнетона Бора  $\mu_B$ ).

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант Ф14МН-009) и частично государственной программы научных исследований «Конвергенция».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бучаченко, А.Л. Магнитно-зависимые молекулярные и химические процессы в биохимии, генетике и медицине / А.Л. Бучаченко // Успехи химии. 2014. Т. 83, № 1. С. 1–12.
2. Gatteschi, D. Molecular magnetism, status and perspectives / D. Gatteschi [et al.] // Solid State Sci. 2008. V. 10, № 12. P. 1701–1709.
3. Губин, С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин [и др.] // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 6. С. 539–574.
4. Гиллеспи, Р. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул / Р. Гиллеспи, И. Харгит-таи. М.: Мир, 1992. 296 с.
5. Phthalocyanines: Properties and Applications. Vols. 1–4 / Eds. C.C. Lezno, A.B.P. Lever. New York: VCH, 1989–1996.
6. Симон, Ж. Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы / Ж. Симон, Ж.-Ж. Ан-дре. М. Мир, 1988. 344 с.
7. Walzer, K. STM and STS investigation of ultrathin tin phthalocyanine layers adsorbed on HOPG(0001) and Au(111) / K. Walzer, M. Hietschold // Surf. Sci. 2001. V. 471, № 1-3. P. 1–10.
8. Baran, J.D. Structure and energetics of shuttlecock-shaped tin-phthalocyanine on Ag(111): A density functional study employing dispersion correction / J.D. Baran, J.A. Larsson // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116, № 17. P. 9487–9497.
9. Поклонский, Н.А. Одномерный квантовый транспорт в наноструктуре из молекул фталоцианина свинца / Н.А. Поклонский [и др.] // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27, № 5. С. 17–23.
10. Nizovtsev, A.S. Electronic rearrangements during the inversion of lead phthalocyanine / A.S. Nizovtsev, S.G. Kozlova // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117, № 2. P. 481–488.
11. Yamane, H. HOMO-band fine structure of OTi- and Pb-phthalocyanine ultrathin films: effects of the electric dipole layer / H. Yamane [et al.] // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 137–140, 223–227 (2004).
12. Поклонский, Н.А. Кулоновская дисторсия макромолекулы SnPc / Н.А. Поклонский [и др.] // Наноструктурные материалы-2014: Беларусь-Россия-Украина: сб. тез. и пленарных докл. IV междунар. конф., Минск, 7–10 октября 2014 [в печати].
13. Поклонский, Н.А. Низкоразмерные углеродные системы / Н.А. Поклонский // Междунар. зимняя школа по физике полупроводников 2010: Науч. прогр. и тез. докл., С.-Петербург – Зеленогорск, 25 февраля – 1 марта 2010 г. СПб.: ФТИ им. А.И. Иоффе РАН, 2010. С. 48–52.
14. Берри, Р.С. Моделирование конфигурационных переходов в атомных системах / Р.С. Берри, Б.М. Смирнов // УФН. 2013. Т. 183, № 10. С. 1029–1057.
15. Трахтенберг, Л.И. Влияние реорганизации реагентов на туннелирование Н-атома в системе флуорен-акридин / Л.И. Трахтенберг, А.А. Фокеев, С.П. Долин // Электрохимия. 2003. Т. 39, № 1. С. 41–48.
16. Léonard, C. The barrier to inversion of ammonia / C. Léonard, S. Carter, N.C. Handy // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 370, № 3-4. P. 360–365.
17. Frisch, M.J. Gaussian 09, Revision A.1 / M.J. Frisch [et al.] // Wallingford CT: Gaussian, Inc. 2009. [www.gaussian.com].
18. Wadt, W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations – potentials for main group elements Na to Bi / W.R. Wadt, P.J. Hay // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 284–298.
19. Малликен, Р.С. Спектроскопия, молекулярные орбитали и химическая связь / Р.С. Малликен // УФН. 1968. Т. 94, № 4. С. 585–606.
20. Бердетт, Дж. Химическая связь / Дж. Бердетт. М.: Мир, 2008. 245 с.